Química Inorgânica II

Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

São Cristóvão/SE
2009

Química Inorgânica II

Elaboração de Conteúdo
Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

Projeto Gráfico e Capa
Hermeson Alves de Menezes

Diagramação
Nycolas Menezes Melo

FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Souza, Anne Michelle Garrido Pedrosa
S729q Química dos Compostos Inorgânicos II/ Anne Michelle Garrido Pedrosa Souza-- São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 2009.

1. Química inogânica. 2. Compostos inorgânicos I. Título.

CDU 546-3

Sumário

QUÍMICA DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO DO BLOCO d E INTRODUÇÃO A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

META

Compreender a química dos elementos de transição do bloco d;
apresentar a origem da química de coordenação;
apresentar as teorias iniciais sobre os compostos de coordenação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá :
compreender a química dos elementos de transição do bloco d;
adquirir conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação;
entender sobre a origem dos compostos de coordenação;

PRÉ-REQUISITO

Saber escrever a configuração eletrônica dos átomos;
conhecer as funções inorgânicas e suas nomenclaturas;
saber os conceitos de ácidos e bases de lewis;

Tabela periódica destacando os metais de transição do bloco d.

INTRODUÇÃO

Nesta aula, estudaremos os elementos de transição de acordo com suas configurações eletrônicas e descrevendo suas posições na tabela periódica. Em seguida, analisaremos suas principais propriedades físicas e químicas, descrevendo alguns aspectos relativos às suas reatividades e destacando as variações nos seus estados de oxidação. Por fim será apresentada uma introdução a química de coordenação.

A química de coordenação é o ramo da química inorgânica que se preocupa no estudo dos compostos de coordenação. Compostos de coordenação são substâncias que contêm um átomo ou íon central (que freqüentemente é um metal) rodeado por um grupo de íons, moléculas ou radicais, ligados ao elemento central por forças que variam de acordo com as características e estequiometria das espécies envolvidas.

Os compostos de coordenação têm uma grande variedade de propriedades interessantes e por isto estão presentes na maioria dos processos que envolvem espécies inorgânicas. A grande importância dos compostos de coordenação pode ser visualizada através dos seguintes exemplos, os quais são conduzidos por espécies coordenadas:

a) A respiração, ou mais precisamente, a troca de gás carbônico pelo oxigênio no organismo, cujo responsável maior é a hemoglobina, que é um complexo que tem o ferro (II) como elemento central;

b) A fotossíntese, que é um dos processos vitais para os vegetais, e é realizada pela clorofila, que é um complexo cujo elemento central é o magnésio;

c) A produção de polietileno em larga escala através do uso dos catalisadores de Ziegler-Natta (que são compostos de coordenação), que promovem polimerização de etileno, à pressão e temperatura moderadas.

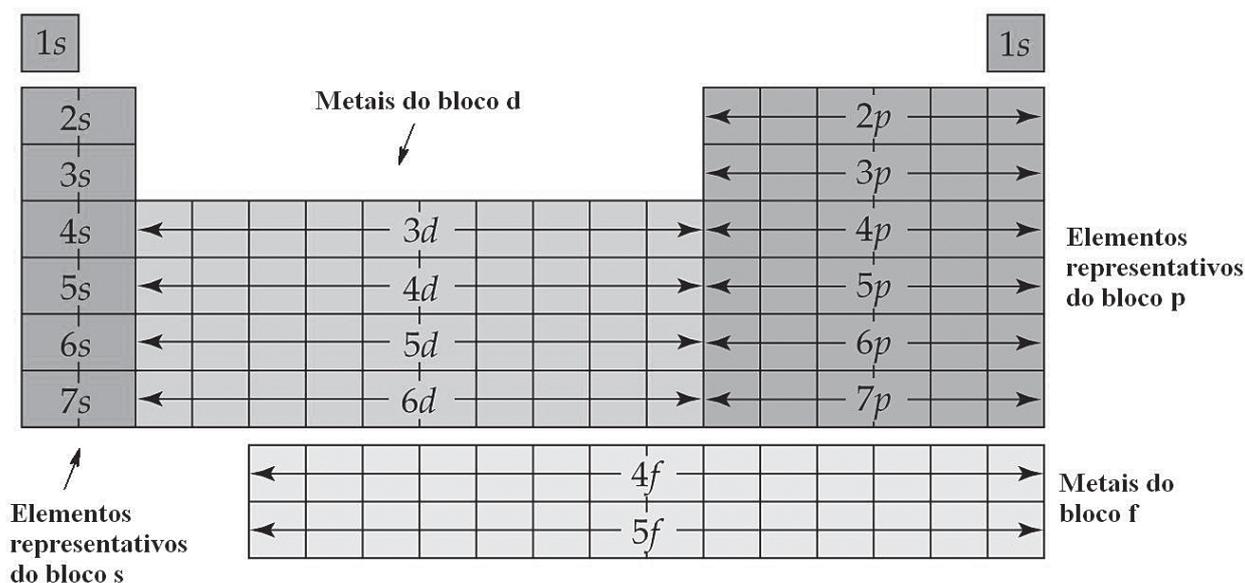



Tabela destacando nível de preenchimento dos blocos s, p, d, f.

ASPECTOS GERAIS SOBRE OS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO DO BLOCO d

O preenchimento dos níveis eletrônicos 3d, 4d e 5d formam trêes séries de elementos que, em conjunto, constituem os elementos do bloco d, que são organizados em grupos numerados de I a VIII B. São conhecidos como elementos de transição porque suas propriedades são geralmente intermediárias entre os elementos metálicos dos blocos s e os elementos não metálicos dos blocos p. Nos blocos s e p os elétrons vão sendo adicionados ao nível eletrônico mais externo do átomo. Já no bloco d, os elétrons vão sendo adicionados ao penúltimo nível, expandindo-se de 8 até 18 elétrons.

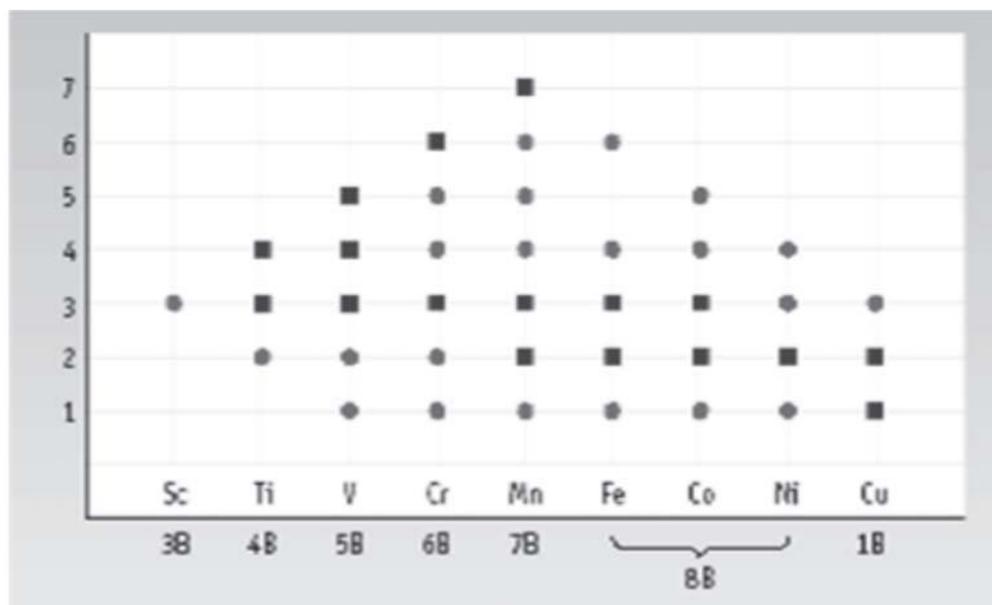
Uma característica marcante dos elementos do bloco d é apresentar um subnível d apenas parcialmente preenchido, com exceção do Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd e Hg, que apresentam um subnível d completo com 10 elétrons. Isso, no entanto, confere aos compostos destes elementos diferenças em relação aos outros.

ESTADOS DE OXIDAÇÃO E CARÁTER METÁLICO

Os metais de transição do bloco *d* apresentam muitas propriedades físicas e químicas comuns. Por exemplo, todos os elementos de transição são metais. Portanto, são bons condutores de eletricidade e de calor, apresentam brilho metálico e são duros, fortes e dúcteis. Formam também ligas com outros metais.

Um aspecto muito importante dos metais de transição é existência de diversos estados de oxidação dos elementos. Os dez elementos de transição que se seguem ao cálcio devem ter de um a dez elétrons *d* adicionados, de maneira regular, a essa configuração eletrônica: $3d^1$, $3d^2$, $3d^3$,... $3d^{10}$. Isto é verdade exceto para o Cr e Cu. Nestes dois casos, um dos elétrons *s* vai para o nível d, por causa da maior estabilidade dos orbitais d exatamente semipreenchidos ou totalmente preenchidos. Assim, o Sc pode ter um número de oxidação de (+II), se ambos os elétrons *s* forem utilizados na ligação, ou (+III) se dois elétrons *s* e o elétron *d* estiverem envolvidos na ligação. Um raciocínio análogo pode ser utilizado para prever os estados de oxidação possíveis para os elementos de transição do bloco d.

Após a configuração d^5, isto é, nos últimos cinco elementos da primeira série diminui a tendência de todos os elétrons *d* participarem das ligações. Por exemplo, o número de oxidação máximo do Fe é (+VI). Contudo, o segundo e terceiro elementos do grupo do Ferro atingem o estado de oxidação (+VIII) no RuO_4 e OsO_4. Essa diferença de comportamento

entre o Fe e os elementos Ru e Os é atribuída ao aumento de tamanho. Os estados de oxidação desses elementos formam uma "pirâmide" regular como pode ser vista na Figura abaixo. O número de oxidação de todos eles no estado elementar é igual a zero.

Estados de oxidação típicos de metais do bloco d da primeira série.

TAMANHO DOS ÁTOMOS E ÍONS

Os raios covalentes dos elementos de transição decrescem da esquerda para a direita ao longo de uma série, até próximo ao final, quando o raio aumenta ligeiramente. Os átomos dos elementos de transição são menores que os dos grupos I e II do mesmo período horizontal. Em parte isso é devido à adição de elétrons em subníveis *d*, que são maus protetores do núcleo (efeito do par inerte), e não no nível mais externo. Descendo em um grupo (da primeira série para a segunda), o tamanho do átomo aumenta, devido à camadas eletrônicas adicionais.

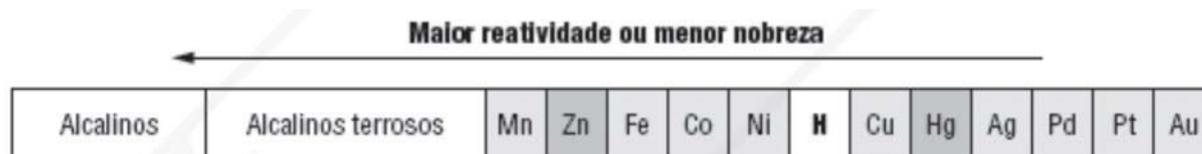
Os elementos do primeiro grupo do bloco *d* exibem o esperado aumento de tamanho do Sc $\rightarrow$Y$\rightarrow$ La. Contudo, nos grupos subseqüentes (grupos 3-12) há um aumento de raio de 0,1 a 0,2 ú entre o primeiro e o segundo membro, mas praticamente não há nenhum aumento entre o segundo e o terceiro elemento. Essa tendência é observada tanto nos raios covalentes como nos raios iônicos. Assim, os elementos da segunda e terceira séries de transição possuem raios semelhantes.

REATIVIDADE DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição apresentam o primeiro e o segundo potenciais de ionização maiores, respectivamente, do que os metais alcalinos ou alcalinos terrosos e, por essa razão, são menos reativos. Apesar disso, muitos deles – os menos nobres – podem ser oxidados pelos íons H^+, se ionizando e formando compostos. Existem outros, porém – os mais nobres do que o hidrogênio –, que necessitam de meios com maior poder de oxidação do que o H^+ para reagir.

Como ilustração para os fatos citados, a Figura baixo apresenta uma série de metais distribuídos de acordo com suas reatividades, tendo o hidrogênio como referencial. Nessa série, você pode observar que os elementos alcalinos aparecem como os mais reativos, seguidos pelos alcalinos terrosos, depois pelos elementos de transição menos nobres do que o hidrogênio e, do lado direito do hidrogênio, alguns dos elementos conhecidos como metais nobres. Além destes, estão incluídos na Figura abaixo o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg), que não são elementos transição, embora pertençam ao bloco d.

← **Maior reatividade ou menor nobreza**

Alcalinos	Alcalinos terrosos	Mn	Zn	Fe	Co	Ni	H	Cu	Hg	Ag	Pd	Pt	Au

Escala de nobreza dos metais.

Desses elementos, todos os que ficam à esquerda do hidrogênio reagem com os ácidos, formando hidrogênio molecular e sais do metal com o ânion caracterizador do ácido. Assim, o ferro, ao ser adicionado a uma solução aquosa de ácido sulfúrico, por exemplo, reage de acordo com a reação:

$$Fe_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow FeSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

Já os elementos que ficam à direita do hidrogênio não reagem diretamente com o íon hidrogênio, embora possam reagir com soluções ácidas oxidantes. Entre estes, o cobre, por exemplo, não reage com o ácido clorídrico, mas pode reagir com soluções de ácido nítrico concentrado pelo fato de soluções desse ácido sofrerem decomposição parcial, gerando pequenas quantidades de oxigênio atômico. Essa forma do oxigênio é fortemente oxidante e reage com o cobre formando óxido de cobre que, então, é atacado pelos íons H^+, possibilitando prosseguimento à reação.

Elementos mais nobres do que o cobre podem necessitar de meios ainda mais oxidantes para reagir. Isso acontece com o ouro, por exemplo,

que só reage com a água régia – solução constituída pela mistura de soluções concentradas de ácido clorídrico e ácido nítrico, na proporção de 3 volumes do primeiro para 1 volume do segundo.

Séries de elementos como a que é apresentada na Figura acima são conhecidas como séries ou filas eletroquímicas, e as reatividades dos elementos nessas séries são quantificadas pelos respectivos potenciais de redução, tendo valores como os que são apresentados na Tabela abaixo, para vinte e cinco elementos.

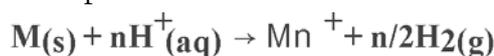
Forma		Potencial de redução (E_{red}^0) em volts
Oxidada	Reduzida	
Cs^+	Cs	–3,02
Li^+	Li	–3,02
Rb^+	Rb	–2,99
K^+	K	–2,92
Ba^{++}	Ba	–2,90
Sr^{++}	Sr	–2,89
Ca^+	Ca	–2,87
Na^+	Na	–2,71
Mg^{++}	Mg	–2,34
Al^{+++}	Al	–1,67
Mn^{++}	Mn	–1,05
Zn^{++}	Zn	–0,76
Cr^{+++}	Cr	–0,71
Fe^{++}	Fe	–0,44
Co^{++}	Co	–0,28
Ni^{++}	Ni	–0,25
Sn^{++}	Sn	–0,14
Pb^{++}	Pb	–0,13
H^+	H	0,00
Bi^{+++}	Bi	+0,32
Cu^+	Cu	+0,35
Hg_2^{++}	Hg	+0,80
Ag^+	Ag	+0,80
Hg^{++}	Hg	+0,85
Pt^{++}	Pt	+1,20

Para efeitos de comparação, a Tabela acima inclui metais que não são de transição, bem como o hidrogênio, pelo fato desse elemento ser usado como referência para determinação dos potencias de redução (ou de oxidação) de todos os elementos. Nessa tabela, os elementos que têm maior tendência a se oxidarem são os que estão na parte superior, apresentando os maiores potenciais de redução, enquanto os metais de menor tendência à oxidação ficam na parte inferior da tabela, tendo os menores potenciais de redução.

Por essas características, os metais alcalinos reagem diretamente com a água fria, enquanto os alcalinos terrosos e os elementos com potenciais de redução superiores ao do ferro reagem com a água quente ou com vapor de água, formando bases de Arrhenius e liberando hidrogênio, através de reações do tipo:

$$M_{(s)} + nH_2O_{(l)} \rightarrow M(OH)_n + n/2H_{2(g)}$$

Já os elementos que têm potenciais de redução inferiores ao do ferro e superiores ao do hidrogênio não reagem com a água, mas reagem com os ácidos de Arrhenius convertendo-se em cátions e liberando hidrogênio gasoso em reações do tipo:

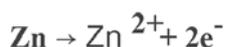
$$M_{(s)} + nH^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{+} + n/2H_{2(g)}$$

Para os metais do início da lista, essa reação ocorre com velocidade elevada, enquanto para os metais do meio da lista a velocidade das reações é moderada.

Com base nesses potenciais, pode-se, também, prever o sentido de uma dada reação, e um bom exemplo para isso são as reações que ocorrem nos arames de ferro galvanizados (recobertos por finas camadas de zinco), como os que são usados em cercas de fazendas.

Nesses arames (farpados ou não), uma eventual dobra, ou outro fator que exponha a superfície de ferro ao ambiente, pode facilitar sua oxidação (como parte do processo de enferrujamento), formando óxido de ferro, com esse elemento passando para o estado de oxidação 2+.

Na realidade, tanto o ferro quanto o zinco podem se oxidar gerando íons 2+ em processos cujos potenciais de redução são os seguintes:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Esses dados mostram que o zinco é oxidado mais facilmente do que o ferro. Assim, caso o ferro do arame sofra oxidação, imediatamente começa a haver a sua redução pelo zinco, através da reação:

$$Zn + FeO \rightarrow Fe + ZnO \qquad E^0 = +0,32\ V$$

DENSIDADE, PONTO DE FUSÃO E PONTO DE EBULIÇÃO

Os volumes atômicos dos elementos de transição são baixos quando comparados com os elementos dos grupos vizinhos (IA e IIA). Isso se deve à fraca proteção da carga nuclear aumentada, que assim atrai mais fortemente todos os elétrons. Além disso, os novos elétrons adicionados ocupam orbitais internos. Em consequência, as densidades dos elementos de transição são elevadas. Praticamente todos têm densidade superior a 5 g/cm^3.

Os pontos de fusão e ebulição dos elementos de transição geralmente são muito elevados. Normalmente eles fundem a temperaturas superiores a 1000 ^oC. Três exceções dignas de menção são o Zn, o Cd e o Hg (grupo IB), que fundem a, respectivamente, 420 ^oC, 321 ^oC e -38 ^oC (o mercúrio, portanto, é líquido à temperatura ambiente). Isso ocorre porque esses três elementos têm os dois últimos subníveis (d e s) completos, e os elétrons d não participam da ligação metálica; logo, essa ligação é menos eficiente.

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

A facilidade com que se pode remover um elétron de um átomo de transição, isto é, sua energia de ionização, é intermediária entre aquelas dos blocos s e p. Os valores para as primeiras energias de ionização variam num amplo intervalo, de 541 kJ/mol para o lantânio até 1007 kJ/mol para o mercúrio. Os elementos de transição podem, portanto, formar ligações iônicas ou covalentes, dependendo das condições. Geralmente os estados de oxidação mais baixos favorecem a ligação iônica e os mais altos favorecem a covalência. Os elementos da primeira série de transição formam um número maior de compostos iônicos do que os da segunda e terceira séries.

COR DOS COMPOSTOS

Diversos compostos iônicos e covalentes dos metais de transição são coloridos, devido à presença de orbitais d para as transições eletrônicas que absorvem radiações na região visível do espectro. Também podem apresentar cor por causa da existência de orbitais parcialmente preenchidos, que permitem transições eletrônicas, responsáveis pela emissão luminosa. Os compostos dos elementos que apresentam todos os orbitais preenchidos (Zn, Cd e Hg) normalmente não são coloridos.

OUTRAS PROPRIEDADES

Muitos dos compostos dos elementos de transição são paramagnéticos, isto é, podem ser atraídos por um campo magnético, pois contêm níveis eletrônicos semipreenchidos. Em particular, Fe, Co e Ni são ferromagnéticos, isto é, são magnetizados por um ímã - os átomos se alinham e apontam todos para uma mesma direção.

Vários metais de transição e seus compostos são utilizados em sínteses de outros compostos devido à sua propriedade catalítica, podendo formar compostos intermediários instáveis ou fornecer a superfície de contato adequada para a reação. Os metais de transição estão presentes inclusive em algumas enzimas (proteínas que agem como catalisadores biológicos) do corpo humano.

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Os elementos de transição apresentam uma grande tendência em formar compostos de coordenação com bases de Lewis, isto é, com grupos capazes de doar um par eletrônico. Esses grupos, que chamaremos de ligantes, podem ser moléculas ou íons. Essa capacidade excepcional dos elementos do bloco *d* para formarem complexos está relacionada com o fato de formarem íons pequenos com carga elevada, contendo orbitais vazios de baixa energia, capazes de receber pares de elétrons dos grupos ligantes.

ATIVIDADE PRÁTICA

1. TÍTULO:
Estudo dos metais de transição do bloco d.

2. OBJETIVOS:
O objetivo desta aula é de estudar a reatividade de metais de transição do bloco d (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd e Ag);
Preparar e verificar as propriedades de compostos dos metais de transição;

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS:

Em condições ordinárias, todos os elementos de transição são metais sólidos, geralmente de cor branca, ou cinza clara, que podem ser polidos até um brilho intenso. Geralmente são duros, maleáveis e dúcteis, com excelentes propriedades mecânicas. Por essas razões, eles encontram extensas aplicações em muitas áreas tecnológicas. Como regra geral, os elementos de transição formam compostos coloridos; essa caracterís-

tica está associada ao preenchimento incompleto dos orbitais d dos íons desses elementos. Todos os elementos de transição, exceto Sc e os elementos mais pesados do grupo IIIB (Y, La) exibem urna variedade de estados de oxidação. Em seus estados de oxidação mais elevados, +5 , +6 , +7, formam ânions complexos. Nos estados de oxidação +2 e +3, formam compostos iônicos com elementos mais eletronegativos. Com elementos mais polarizáveis e menos eletronegativos, formam ligações que têm um apreciável caráter covalente. A temperaturas ordinárias, os metais da primeira série de transição são cineticamente inertes por causa da energia de ativação elevada, relacionada em parte, aos seus calores de atomização. Todos os elementos da primeira série de transição são eletropositivos e podem se dissolver em soluções aquosas de ácidos não oxidantes com desprendimento de hidrogênio. Combinam-se diretamente com muitos elementos formando compostos binários. As reações se processam rapidamente a temperaturas elevadas. Também reagem com muitos compostos gasosos, tais como: HCl, SO_2, NH_3 e H_2O, além de reagirem com compostos fundidos, como KNO_3, $KHSO_4$ e NaOH.

4. MATERIAIS E REAGENTES:

Iodeto de potássio 0,1 M; Hidróxido de sódio 0,1 M ;Hexacianoferrato (II) de potássio 0,1 M; Tiocianato de potássio 0,1 M;Carbonato de sódio 1 M; Hidróxido de amônio concentrado; Carbonato de amônio 4 M; Cromato de potássio 3 N; Cloreto de sódio 0,1 M; Hidróxido de sódio 2 M; Ácido sulfídrico 0,1 M; Cloreto de cromo (III) 0,1 M; Cloreto de bário 0,1 M; Dicromato de potássio 0,1 M; Éter sulfúrico; Cloreto de manganês (II) 0,1 M; Ácido sulfúrico 6 N; Cloreto de ferro (II) 0,1 M; Cloreto de cobalto (II) 0,1 M; Sulfato de níquel 0,1 M; Dimetilglioxima (solução alcoólica a 1 %); Nitrato de prata 0,1 M; Água oxigenada a 20 %. Sulfato de cobre 0,1 M; prego; Sulfato de zinco 0,1 M; Cloreto de sódio 0,1 M; Nitrato de cádmio 0,1 M; Ácido sulfúrico 6 M;.

Tubos de ensaio; Pipetas volumétricas de 3 mL; Estantes de madeira para tubos de ensaio.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Nesta prática foram escolhidos testes de identificação e precipitação dos metais de transição que ocorrem mais comumente. Notar que, quando houver necessidade de concentrações diferentes de 0,1 M , a mesma é expressa junto à fórmula.

<u>CROMO</u> – Preparar soluções 0,1 M de cloreto de cromo (III), $BaCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, NaOH (2M), K_2CrO_4 (3 M) e proceder aos seguintes testes:

a) No 1º tubo de ensaio colocar 1 mL de cloreto de cromo (III) e adicionar 1 mL de NaOH (2M), gota a gota.

b) No 2º tubo de ensaio colocar 1 mL de K_2CrO_4 e adicionar 1 mL de $BaCl_2$.

c) No 3º tubo de ensaio colocar 1 mL de $K_2Cr_2O_7$ e adicionar 1 mL de $AgNO_3$.

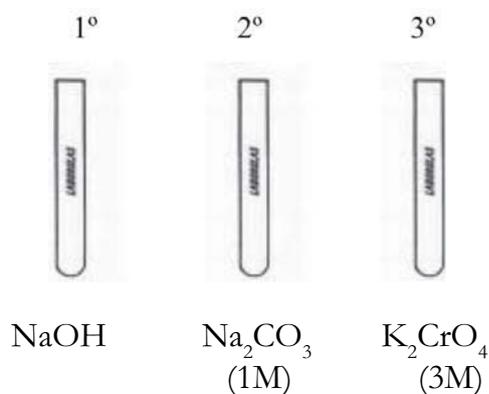
d) No 4º tubo de ensaio colocar 5 mL de $K_2Cr_2O_7$, adicionar 0,5 mL de H_2SO_4, 2 mL de éter sulfúrico e em seguida adicionar 2 mL de água oxigenada a 20 volumes.
Equacionar as reações químicas.

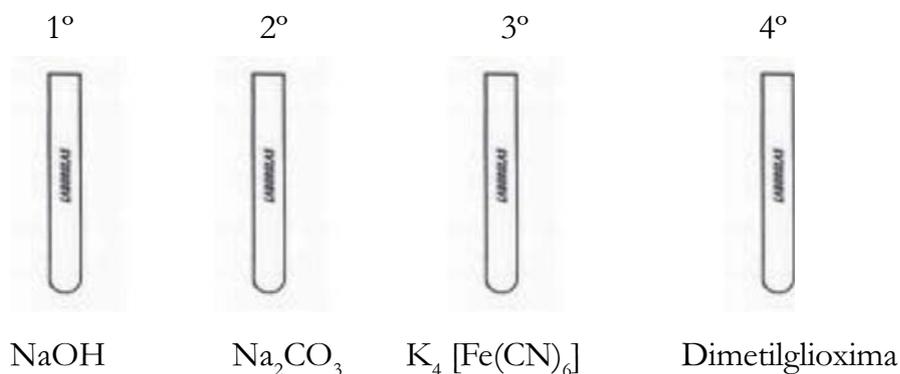
<u>MANGANÊS</u> – Preparar solução de cloreto manganês(II) 0,1 M e transferir 1 mL desta solução a cada um dos tubos de ensaio abaixo. Em seguida adicionar 1 mL de solução 0,1 M conforme indicado:

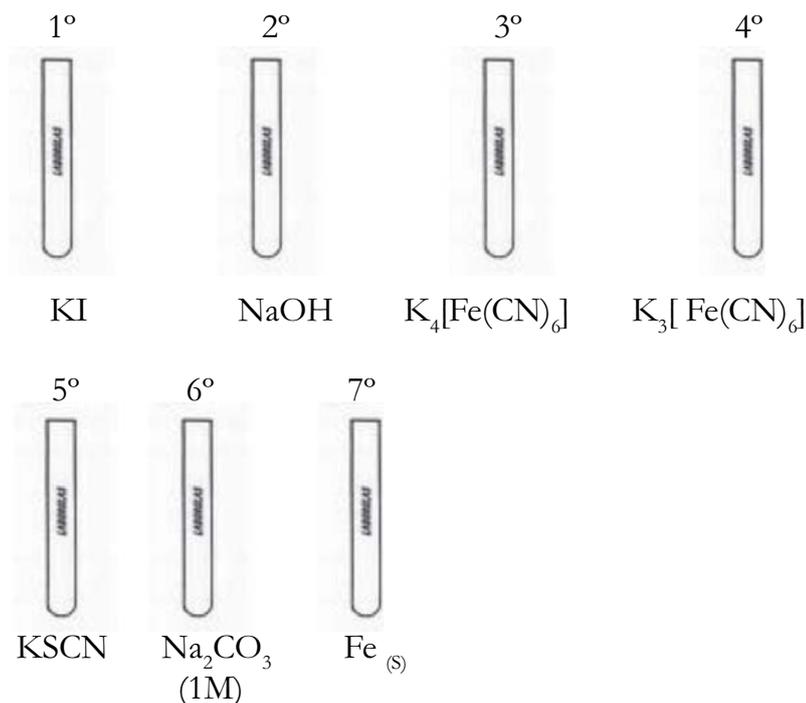
Observar que os precipitados inicialmente brancos nos tubos 2 e 3 vão escurecendo devido à formação de H_2MnO_3 em presença de oxigênio e água. Equacionar as reações químicas.

<u>FERRO</u> - Preparar a solução de cloreto de ferro (II) 0,1 M e transferir 1 mL desta solução a cada um dos tubos de ensaio abaixo. Em seguida adicionar 1mL de solução 0,1 M conforme indicado:

Equacionar as reações químicas.

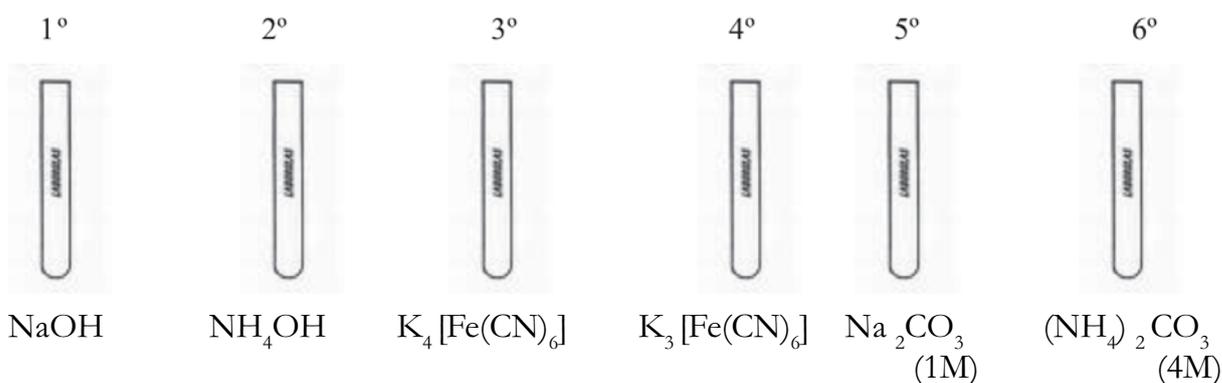
<u>COBALTO</u> – Preparar solução de cloreto de cobalto (II) 0,1 M e transferir 1 mL desta solução a cada um dos tubos de ensaio abaixo. Em seguida adicionar 1 mL de solução 0,1 M conforme indicado:

Equacionar as reações químicas.

<u>NÍQUEL</u> – preparar solução de sulfato de níquel (II) 0,1 M e transferir 1 mL desta solução para cada um dos tubos de ensaio abaixo. Em seguida adicionar 1 mL de solução 0,1 M conforme indicado:

Equacionar as reações químicas.

<u>COBRE</u> – Os sais de cobre, em solução, são facilmente reconhecidos por sua coloração azul (que se torna mais azul quando se adiciona amônia). Preparar solução 0,1 M de sulfato de cobre (II) e transferir 1 mL desta solução a cada um dos tubos abaixo. Em seguida adicionar 1mL de soluções 0,1 M conforme indicado sendo que no 7º tubo de ensaio deverá ser colocado um prego.

Deve-se observar que:

a) A adição de NaOH ao tubo nº 2 deve ser feita gota a gota.
b) A adição de KSCN ao tubo nº 5 deve ser feita gota a gota.
c) O precipitado CuI do 1º tubo de ensaio é branco mas que pode apresentar coloração cinza, róseo, etc., devido à presença de I_2, misturado em maior ou menor quantidade com precipitado.
d) Repetir a experiência do tubo nº 2, separadamente em outro tubo adicionando NH_4OH concentrado.
e) Repetir a experiência do tubo nº3, separadamente em outro tubo, adicionando NH_4OH concentrado ao precipitado obtido.

Equacionar as reações químicas

ZINCO – Preparar solução de sulfato de zinco 0,1 M e transferir 1 mL desta solução conforme indicado:

Na adição de NaOH ao 1º tubo de ensaio, fazê-la gota a gota. Equacionar as reações químicas.

PRATA – Preparar solução de nitrato de prata 0,1 M e transferir 1mL desta solução a cada um dos tubos de ensaio abaixo. Em seguida adicionar 1 mL de solução 0,1 M conforme indicado:

Na adição de $K_4[Fe(CN)_6]$ ao tubo de ensaio nº 6, fazê-lo gota a gota. Equacionar as reações químicas.

CÁDMIO – Preparar solução de nitrato de cadmio 0,1 M e transferir 1 mL desta solução a cada um dos tubos de ensaio abaixo. Em seguida adicionar 1mL de solução 0,1 M conforme indicado.

Equacionar as reações químicas.

ASPECTOS GERAIS SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os compostos de coordenação são substâncias que contêm uma espécie central circunvizinhada por grupos que são chamados de ligantes. Os tipos de grupos que podem rodear a espécie central são variados, mas eles podem ser considerados como pertencentes a duas classes: os que se ligam a espécie central por um ou mais átomos de carbono e os que não o fazem. Os primeiros são classificados como compostos organometálicos e os demais são classificados simplesmente como compostos de coordenação.

As investigações fundamentais da química de coordenação foram efetuadas entre 1875 e 1915 pelo químico dinamarquês S. M. Jorgensen (1837-1914) e pelo suíço Alfred Werner (1866-1919). Ao iniciarem os estudos eles observaram que a compreensão dos compostos de coordenação constituía um gigantesco quebra-cabeça, pois não se conseguia explicar as ligações nos compostos de coordenação segundo as idéias de valência e de estrutura. Ou seja, as primeiras reflexões sobre os compostos de coordenação levaram a uma série de questionamentos. Alguns destes questionamentos foram: como seria possível compostos estáveis, como por exemplo, o $CoCl_3$, se combinar com moléculas também estáveis como o NH_3, os quais tinham as valências de todos os átomos satisfeitas, para formar compostos como o $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, também estável. Isto fez com que compostos dessa natureza recebessem a denominação de complexos.

É quase impossível dizer qual o primeiro composto de coordenação preparado intencionalmente. Porém, o primeiro que foi descrito foi o azul da prússia, que foi preparado por Diesbách em 1704, e que, atualmente, é formulado como o $KFe[Fe(CN)_6]$.

A descrição desse composto despertou muito interesse, motivando muitos pesquisadores a iniciarem estudos sobre composto desse tipo. Como resultados desses estudos, começaram a ser definidos métodos de síntese e a serem descritas algumas propriedades desses compostos. Porém, a princípio, tanto a ocorrência como as propriedades observadas pareciam fatos isolados, e muitas vezes eram discordantes de um composto para outro.

Na primeira fase dos estudos, químicos de renome, como: Gustav Magnus, Willian C. Zeise, Thomaz Grahan, Carl E. Claus, Christian W. Blonstrand e Sophius Jorgensen, realizaram trabalhos sobre compostos de coordenação, acumulando dados suficientes para que Alfred Werner, em 1893, propusesse uma teoria que conseguiu explicar formação e muitas propriedades químicas e físicas de compostos de coordenação.

A partir da teoria de Werner foi possível deduzir as geometrias de vários compostos, e esta talvez tenha sido sua maior contribuição para o esclarecimento da natureza dos compostos de coordenação.

A maioria dos primeiros complexos foi preparada pela reação de sais metálicos com amônio. Porém, logo se verificou que muitas outras espécies químicas podiam ser usadas em síntese de compostos dessa natureza. Assim, foram preparados muitos complexos com CN^-, NO_2^-, NCS^- e Cl^- com sais de cobalto, cromo e platina entre muitos outros.

Uma das primeiras formas para nomear esses compostos, consistiu em dar-lhes os nomes dos químicos que os prepararam, como:

Nome	Fórmula inicial	Fórmula atual
Sal verde de Maganus	$PtCl_22NH_3$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
Sal de Erdmann	$Co(NO_2)_3\ KNO_2\ 2NH_3$	$K[Co(NH_3)_2\ (NO_2)_3]$
Sal de Zeise	$PtCl_2ClC_2H_4$	$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$

Porém, com o aumento do número de compostos de coordenação sintetizados, ficou claro que essa forma de nomeá-los se tornaria impraticável e, então, surgiu a idéia de denominá-los de acordo com a cor. Quando isso ocorreu se verificou que, algumas vezes, compostos de mesma estequiometria apresentam cores iguais. Como exemplos, podem ser citados:

Compostos	Cores	Nomes
$CoCl_3\ 6NH_3$	Amarelo	Cloreto luteocobalto
$CrCl_3\ 6NH_3$	Amarelo	Cloreto luteocrômico
$CoCl_3\ 5NH_3$	Púrpura	Cloreto purpureocobalto
$CrCl_3\ 5NH_3$	Púrpura	Cloreto purpureocrômico
$CoCl_3\ 4NH_3$	Violeta	Cloreto violeocobáltico

No entanto, logo se verificou que isso não poderia ser uma regra para nomear compostos de coordenação, pois, além do número de compostos serem grande, muitos apresentam as mesmas cores e, em outros casos, até isômeros apresentam cores diferentes entre si. O $[Co(NH_3)_4]Cl_3$, por exemplo existe nas cores violeta e verde.

Ainda dentro dos primeiros estudos realizados, verificou-se que, além das cores, outras propriedades também variam com a estequiometria. Por exemplo: ao se fazer reagir solução de $AgNO_3$ com solução aquosa de $CoCl_3.3NH_3$, não ocorre precipitação; com soluções aquosas de $CoCl_3.4NH_3$, precipita-se um dos três cloretos; com uma solução aquosas de $CoCl_3.5NH_3$, precipitam-se dois e, com uma solução aquosa de $CoCl_3.6NH_3$, os três cloretos são precipitados.

Isso sugere que os cloretos se ligam ao Co^{+3} de formas diferentes nos quatros compostos e, por vezes, num mesmo complexo, alguns se ligam mais fortemente do que outros.

Outro estudo de grande importância para a química de coordenação (ainda muito usado), consiste na medida das condutividades de soluções destes compostos.

A condutividade elétrica de uma solução depende da concentração do soluto e do número de cargas presentes. Usando condutividades molares e mantendo a concentração constante, o número de cargas existentes em um composto de coordenação pode ser deduzido por comparação com dados tabelados.

As medidas de condutância eletrolítica envolvem, geralmente, a determinação da resistência de um segmento de solução compreendido entre dois eletrodos paralelos, por aplicação da lei de Ohm. Estes eletrodos são de platina metálica, revestida de um depósito de negro de platina, para aumentar a área e reduzir a resistência de polarização.

As primeiras medidas de condutância molar, em solução aquosa, foram feitas por Werner e Miolati, com o objetivo de desvendar a estrutura de vários compostos contendo aminas. Estas medidas mostram que a condutância cresce com o aumento da concentração dos íons livres. Por exemplo: compostos que, em solução, se dissociam liberando dois, três, ou quatro íons (como NaCl, $MgCl_2$ e $Co(NO_3)_3$) produzem soluções cujas condutâncias molares (A_M) ficam próximas, respectivamente, de 120, 260 ou 390 S cm^{-1} mol^{-1}.

Para compostos de coordenação, essa correlação também é válida. Como conseqüência, pode-se dizer que, nos complexos apresentados na Tabela 1, as coordenações se fazem entre as espécies colocadas dentro dos colchetes, conforme está indicado na coluna da direita.

Através dos anos, o estudo dessa técnica na química de coordenação tem demonstrado que a água, apesar de uma excelente solvente, apresenta algumas desvantagens em seu uso, uma vez que, sendo uma substância com um razoável poder de coordenação, compete com vários ligantes, ou por sofrer hidrólise ácida ou básica por interação com várias espécies químicas e, muitas vezes devido as dificuldades em solubilizar os compostos. Por estes motivos para estudos de condutividade de compostos de coordenação passou-se a utilizar os solventes não aquosos, os quais apresentam melhores resultados que a água.

Tabela 1. Condutância molar (S cm^{-1} mol^{-1}) de alguns compostos de coordenação.

Fórmula Empírica	Condutância Molar	Número de íons	Fórmula de Werner
$PtCl_4.6NH_3$	522,9	5	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
$PtCl_4.5NH_3$	404,0	4	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
$CoCl_3.6NH_3$	431,6	4	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$PtCl_4.4NH_3$	228,9	3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
$CoCl_3.5NH_3$	261,3	3	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$PtCl_4.3NH_3$	96,8	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
$PtCl_4.2NH_3$	0	0	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
$PtCl_4.NH_3.KCl$	106,8	2	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
$PtCl_4.2KCl$	256,8	3	$K_2[PtCl_6]$

Fonte: Huheey, 1976.

Procurando identificar os melhores solventes para esses estudos, W. L. Geary estudou as propriedades (incluindo a toxicidade) de vários deles e publicou um artigo no qual indica os melhores solventes orgânicos e as condições operacionais mais adequadas para se fazer medidas de condutância em soluções de compostos de coordenação. Nestes estudos ele analisou a capacidade de coordenação dos solventes e as faixas de concentração mais adequadas para as medidas, concluindo que estas devem ser próximas de milimolar. Ele estabeleceu, ainda, as faixas de condutância para cada tipo de eletrólito em diversos solventes, obtendo resultados como os apresentados na Tabela 2.

	Tipo de eletrólito e condutâncias.			
Solvente	**1:1**	**1:2 ou 2:1**	**1:3 ou 3:1**	**1:4 ou 4:1**
Nitrometano	75 - 95	- - -	220 - 260	290 - 330
Nitrobenzeno	20 -30	50 – 60	7 – 82	90 – 100
Acetona	100 – 140	160 – 200	270 - ?	360 - ?
Acetonitrila	120 – 160	220 – 300	340 – 420	500 - ?
Dimetilformamida	65 – 90	130 – 170	200 – 240	300 - ?
Metanol	- - -	**160 – 220**	**290 - 350**	450 - ?

Fonte: Geary, 1971.

Muitas outras propriedades foram observadas, e o conjunto destas possibilitou a criação de teorias para se explicar a formação dos compostos de coordenação e suas propriedades.

As teorias iniciais sobre compostos de coordenação serão apresentadas a seguir. São elas:

(a) Teoria das Cadeias, que por ser incorreta não é mais utilizada;

(b) Teoria de Werner que, mesmo não embasada em fundamentos seguros, ainda pode ser usada para a explicação de alguns aspectos dos compostos de coordenação;

(c) Regra do Número atômico Efetivo, bastante útil em estudos sobre carbonilas e nitrosilas metálicas e sobre compostos organometálicos.

TEORIA DAS CADEIAS DE BLOMSTRAND-JORGENSEN

As idéias em que se fundamentavam a teoria das cadeias de Blomstrand-Jorgensen era a de que muitos elementos têm uma valência fixa, tais como Na = +1 e O = -2 e alguns exibem duas ou três valências estáveis, isto é Cu = +1 e +2 e P = -3, +3 e +5.

Raciocinando de forma semelhante, e admitindo que o nitrogênio pudesse assumir valência igual a cinco, como os outros elementos do seu grupo, Blomstrand e Jorgensen, em 1871, propuseram que nos compostos de coordenação haveria encadeamento semelhante ao verificado nos compostos orgânicos. Assim, nas aminas de cloreto de cobalto (III), ocorreria encadeamentos como ilustrado na Figura abaixo:

NH_3 — Cl
Co — NH_3 — NH_3 — NH_3 — NH_3 — Cl
NH_3 — Cl

Posteriormente, Jorgensen tentou usar essa teoria para explicar algumas propriedades dos complexos. A precipitação de três cloretos verificada na reação do $CoCl_3.6NH_3$ com $AgNO_3$ em meio aquoso, pareceria explicada admitindo-se que os três cloretos estivessem no final da cadeia, fracamente ligados ao cobalto, como no fórmula acima.

Já na reação do $CoCl_3$. $5NH_3$ ocorre a precipitação de apenas dois cloretos, porque o terceiro estaria ligado diretamente ao metal. Portanto estaria fazendo uma ligação mais forte com o cobalto, como mostrado na Figura abaixo, e não precipitaria.

Cl
Co — NH_3 — NH_3 — NH_3 — NH_3 — Cl
NH_3 — Cl

Esse modelo funcionou bem para explicar as precipitações dos haletos pela prata até em compostos do tipo $MCl_3.4NH_3$. Porém não conseguiu explicar a não precipitação de nenhum cloreto no composto $IrCl_3.3NH_3$ (ainda não se tinha conseguido preparar o $CoCl_3.3NH_3$, apesar das tentativas do próprio Jorgensen), a partir do qual, pela teoria, um dos cloretos deveria precipitar.

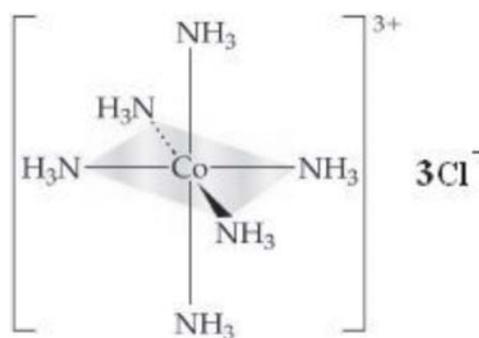
Como na proposição da teoria Blomstrand tinha como verdade que o cobalto ou o irídio assumiam, no máximo, valência 3, não haveria nenhuma estrutura que pudesse explicar a não precipitação de algum cloreto, já que as três valências estariam comprometidas com as ligações com as três aminas.

A tentativa de se explicar as condutâncias elétricas molares também falharam nos casos de compostos do tipo $MCl_3.3NH_3$ e esses fatos levaram à conclusão que a teoria era incorreta.

TEORIA DE ALFRED WERNER

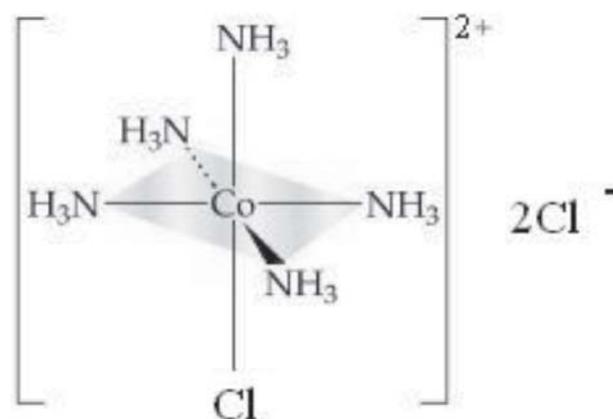
A primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação foi a teoria de coordenação de Alfred Werner, proposta em 1883, a qual foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência. As proposições desta teoria podem ser resumidas nos seguintes postulados:

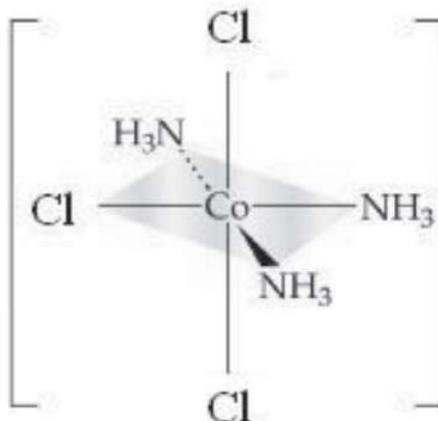
1. A maior parte dos elementos possui dois tipos de valência: uma valência primária, relacionada ao estado de oxidação, e uma valência secundária, relacionada ao número de coordenação;
2. Todos os elementos tendem a satisfazer tanto às valências primárias quanto às secundárias;
3. As valências secundárias estão dirigidas para posições fixas no espaço.

Para estabelecer estes postulados, Werner supôs que, em compostos como o $CoCl_3.6NH_3$, o íon Co^{3+} ficaria no centro de um octaedro, com as moléculas do NH_3 (chamados de ligantes) localizadas nos seis vértices, ligadas ao átomo central através das suas valências secundárias, constituindo o íon complexo hoje formulado como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Ainda segundo Werner, os três cloretos se ligariam ao cobalto através das respectivas valências primárias deste íon, conforme mostrado na Figura abaixo.

Estrutura do composto de coordenação $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Nesta estrutura pode-se dizer que os seis grupos NH_3, ficam situados na esfera de coordenação, enquanto os cloretos ficam fora da esfera de coordenação, ligando-se, portanto, fracamente ao átomo central, dissociando-se facilmente quando em solução. Isso explica a alta condutividade molar das soluções desse complexo, bem como a precipitação dos cloretos por reação com o $AgNO_3$.

A correlação entre o número de moléculas de amônia presentes e o número equivalente de mols de sal de prata precipitado levou Werner a seguinte conclusão:

Uma série de compostos de cobalto do tipo $[CoCl_3.6NH_3]Cl_3$, $[CoCl_3.5NH_3Cl]Cl_2$ e $[CoCl_3.4NH_3Cl_2]Cl$ exibe um número de coordenação constante igual a 6. Como no composto $[CoCl_3.5NH_3Cl]Cl_2$ (Figura abaixo) existem apenas cinco grupos NH_3, um dos cloretos passa a funcionar como ligante, satisfazendo, simultaneamente, uma valência primária e uma valência secundária, o que torna sua ligação ao átomo central mais forte do que as dos outros dois cloretos. Deste modo, em solução, ele não se dissocia, não podendo ser precipitado pela prata nem conduzir corrente elétrica.

Estrutura do composto de coordenação $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

No $[CoCl_3.4NH_3Cl_2]Cl$ existe apenas um cloreto que se dissocia quando em solução, podendo ser precipitado por reação com o íon prata. Nas soluções desse complexo ou de outros similares, as condutividades molares são características de dois íons em solução. Já o $[CoCl_3.3NH_3Cl_3]$ (Figura abaixo) permanece com os três cloretos ligados ao cobalto, não sendo precipitados pela prata nem conduzindo corrente elétrica quando dissolvido.

Estrutura do composto de coordenação $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

O terceiro postulado trata da estereoquímica (um assunto que será visto nas aulas seguintes), e constituiu uma das contribuições mais significativas de Werner, uma vez que possibilitaram a proposição de estruturas para os compostos de coordenação muito antes de se ter conhecimentos sobre orbitais atômicos e antes do desenvolvimento das técnicas de raios X para determinações estruturais.

REGRA DO NÚMERO ATÔMICO EFETIVO

A regra do número atômico efetivo (NAE) foi baseada nas idéias de Lewis (teoria do octeto) e foi sistematizada por Sidgwick em 1927.

A teoria de Werner diz que as ligações coordenadas são formadas entre os ligantes e o íon metálico central do composto de coordenação, isto é, o ligante doa um par de elétrons (ou mais) ao íon central.

Sidgwick considerou os ligantes como sendo bases de Lewis e os metais como sendo ácidos de Lewis, e definiu a soma dos elétrons doados pelos ligantes mais os elétrons do metal, como sendo o número atômico efetivo (NAE) deste último.

Compostos de coordenação podem ser formados facilmente com os metais de transição ***d***, pois estes possuem orbitais ***d*** disponíveis que podem acomodar os pares de elétrons doados pelos ligantes. O número de ligações coordenadas formadas depende, sobretudo, do número de orbitais vazios de energia adequada.

A regra do número atômico efetivo (NAE) diz que quando se forma um complexo, há adição de ligantes até que o número de elétrons do átomo metálico central mais o número de elétrons cedidos pelos ligantes seja igual ao número de elétrons do gás nobre seguinte.

Exemplo:

Considere o composto de coordenação $K_4[Fe(CN)_6]$. Neste composto, o átomo de ferro possui 26 elétrons, de modo que o íon central (Fe^{2+}) possui 26-2 = 24 elétrons. O gás nobre seguinte, ao ferro, é o criptônio (Kr), com 36 elétrons. A adição de seis pares de elétrons dos seis ligantes cianeto (CN^-) leva ao número atômico efetivo do Fe^{2+}, no complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ igual a:

$$24 + (6 \times 2) = 36.$$

Embora a regra do NAE possa prever corretamente o número de ligantes de um grande número de complexos, há um número considerável de exceções, nas quais o NAE não é igual ao número de elétrons de um gás nobre. A tendência em adquirir a configuração do gás nobre é um fator importante, mas não uma condição necessária para a formação de um complexo.

Em síntese a regra diz que os complexos adquirem estabilidade quando o número atômico efetivo do átomo central iguala-se ao número atômico do gás nobre precedente. A Tabela 4 mostra um resumo de alguns complexos que obedecem a regra do NAE.

Tabela 4. Alguns íons complexos que obedecem à regra do NAE.

Complexo	Espécie	Número de elétrons	NAE	Gás nobre
$[Co(CN)_6]^{3-}$	Co^{3+}	24		
	$6CN^-$	12	36	Kr
$[Ag(NH_3)_4]^+$	Ag^+	46		
	$4NH_3$	8	54	Xe
$[PtCl_6]^{2-}$	Pt^{4+}	74		
	$6Cl^-$	12	86	Rn

Verificou-se, porém, que muitos complexos se comportam diferentemente. A prata, por exemplo, que forma o íon $[Ag(NH_3)_4]^+$, obedecendo a regra do número atômico efetivo, forma, também, o $[Ag(NH_3)_2]^+$ que é estável sem obedecer a esta regra. Além deste, muitos outros exemplos são conhecidos.

Embora seja possível através da regra do número atômico efetivo prever corretamente o número de ligantes em alguns compostos de coordenação, essa indicação freqüentemente não se verifica. A tendência em adquirir a configuração do gás nobre é um fator importante, mas não uma condição necessária para a formação de um complexo, pois é necessária também a formação de uma estrutura simétrica qualquer que seja o número de elétrons envolvidos. Existem algumas classes de substâncias, porém, em que ela é bastante útil, especialmente na proposição de estequiometrias e possíveis estruturas. Estas substâncias são as carbonilas e as nitrosilas metálicas e os compostos organometálicos.

CARBONILAS METÁLICAS

Diversos compostos de carbonilas metálicas têm considerável interesse. Quase todos os metais formam compostos de coordenação com o monóxido de carbono atuando como ligante. Nesses compostos, destacam-se três aspectos:

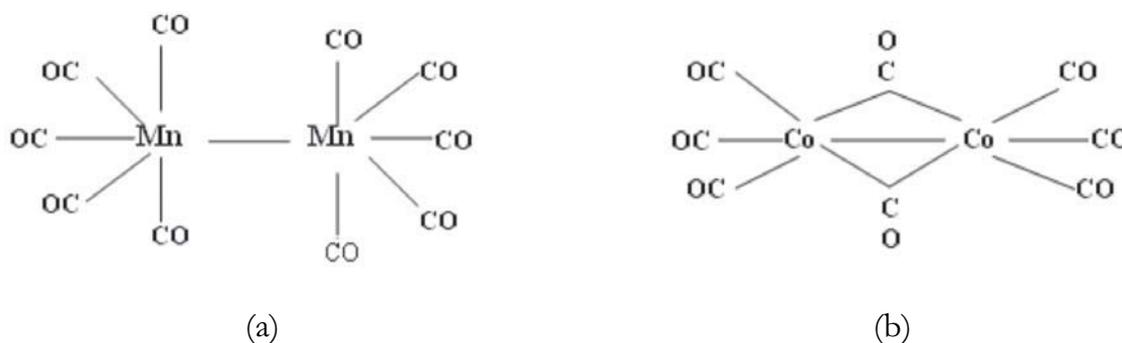
a) O CO funciona como base de Lewis, estabelecendo ligações muito fortes com os metais;
b) Nesses compostos os metais geralmente apresentam estados de oxidação baixos, podendo ser positivos, zero e, até, negativos;
c) Em cerca de 99% desses compostos, os metais obedecem a regra do número atômico efetivo (Tabela 5).

Tabela 5. Números atômicos efetivos de algumas carbonilas metálicas.

Complexo	Espécie	Número de elétrons	NAE
$[Mn(CO)_6]Cl$	Mn^+	24	
	6CO	12	36
$[Ni(CO)_4]$	Ni	28	
	4CO	8	36
$K[V(CO)_6]$	V^-	24	
	6CO	12	36

Fonte: Farias, 2005.

Como cada carbonila fornece dois elétrons para o átomo central, metais com números atômicos ímpares só atingem a configuração de um gás nobre e se estabilizam, nas seguintes situações:

1. Pela formação de dímeros. Exemplos: $\mathbf{Mn_2(CO)_{10}}$ e $\mathbf{Co_2(CO)_8}$ (Figura abaixo).

Estrutura das carbonilas metálicas (a) $Mn_2(CO)_{10}$ e (b) $Co_2(CO)_8$.

Ao contar os elétrons percebe-se que ambos compostos de coordenação apresentam 36 elétrons no total conforme podemos visualizar:

Mn	= 25 elétrons	Co	= 27 elétrons
5CO	= 10 elétrons	3CO	= 2 elétrons (CO terminal)
		2CO	= 6 elétrons (CO em ponte)
Mn-Mn	= 1 elétron (elétron compartilhado entre os átomos de manganês).	Co-Co	= 1 elétron (elétron compartilhado entre os átomos de cobalto)
$\mathbf{Mn_2(CO)_{10}}$	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36	$\mathbf{Co_2(CO)_8}$	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36

2. Pela formação de espécies aniônicas:

Exemplos: $\mathbf{Na[Mn(CO)_5]}$.

A contagem do número total de elétrons mostra 36 elétrons e a regra do NAE prevê exatamente 36 elétrons para formação de um composto estável:

Mn	= 25 elétrons
5CO	= 10 elétrons
Na	= 1 elétron
$\mathbf{Na[Mn(CO)_5]}$	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36

3. Ligando-se a espécies que disponham de elétrons desemparelhados: Exemplos: **[HMn(CO)$_5$] e [Mn(CO)$_5$Cl].**

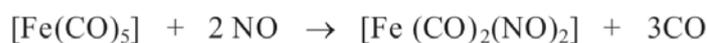
A contagem também mostra 36 elétrons no composto de coordenação:

H	= 1 elétron	Cl	= 1 elétron
Mn	= 25 elétrons	Mn	= 25 elétrons
5CO	= 10 elétrons	5CO	= 10 elétrons
HMn(CO)$_5$	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36	**Mn(CO)$_5$Cl**	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36

Existe ainda a possibilidade de formação de trímeros e tetrâmeros em compostos deficientes de carbonil.

6.2. Nitrosilas metálicas:

O NO pode se ionizar para formar o íon nitrosônium ($^+$:Na"O:), que é um dos poucos ligantes catiônicos conhecidos, e é isoeletrônico com o CO. Como um ligante, o grupo nitrosil, NO, pode ser considerado um doador de três elétrons. As nitrosilas metálicas freqüentemente são produzidas através de reações de complexos carbonílicos com o NO, que reagem doando três elétrons, comportando-se, portanto, como base de Usanovich. Como exemplos, podem ser apresentados:
a) O dinitrosildicarbonilferro(0), produzido pela reação de pentacarbonilferro(0) com o NO.

$$[Fe(CO)_5] + 2\,NO \rightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 3CO$$

Fe	= 26 elétrons
2CO	= 4 elétrons
2NO	= 6 elétrons
[Fe (CO)$_2$(NO)$_2$]	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36

b) O tricarbonilnitrosilcobalto(0), produzido pela reação:

$$[Co_2(CO)_8] + 2\,NO \rightarrow 2[Co(CO)_3(NO)] + 2CO$$

Co	= 27 elétrons
3CO	= 6 elétrons
NO	= 3 elétrons
[Co (CO)$_3$(NO)]	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36

CONCLUSÃO

Compostos de coordenação são substâncias que contêm uma espécie central rodeada por um grupo de íons, moléculas ou radicais, os quais são chamados de ligantes. O número de ligantes diretamente ligados a espécie central geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo ou íon central.

Dado a grande importância dos compostos de coordenação para o entendimento da ligação química, muitos se dedicaram nos estudos desses compostos no sentido de elaboração de teorias capazes de explicar a formação destes e suas propriedades.

Dentre muitos que se dedicaram nesses estudos, podemos destacar o químico dinamarquês S. M. Jorgensen e o suíço Alfred Werner. A teoria proposta por Werner trouxe elucidações sobre a estrutura dos compostos de coordenação, estabelecendo os conceitos de valência primária e secundária.

A regra do número atômico efetivo, embora falhe para inúmeros compostos, existe algumas classes de substâncias em que ela é bastante útil, especialmente na proposição de estequiometrias e possíveis estruturas. Estas substâncias são as carbonilas e as nitrosilas metálicas e os compostos organometálicos.

RESUMO

Um composto de coordenação pode ser definido como substâncias que contêm um átomo ou íon central rodeado por um grupo de íons, moléculas ou radicais, os quais são chamados de ligantes. O conjunto espécie central (que pode ser um íon metálico, um metal ou um não metal) mais ligante (s) é denominado de esfera de coordenação. O número de ligantes diretamente ligado a espécie central geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo ou íon central.

Os tipos de grupos que podem rodear a espécie central são variados, mas eles podem ser considerados como pertencentes a duas classes: os que se ligam a espécie central por um ou mais átomos de carbono e os que não o fazem. Os primeiros são classificados como compostos organometálicos e os demais são classificados simplesmente como compostos de coordenação.

A síntese dos primeiros compostos de coordenação intencionalmente deu-se no século XIX. A aparente não obediência dessa classe de compostos as regras de valência estabelecidas na época, tornava-os particularmente desafiadores. Daí surgiu o termo complexos para essa classe de compostos.

A partir da teoria de Werner foi possível estabelecer os conceitos de valência primária e secundária, como também deduzir as geometrias de vários compostos, e esta talvez tenha sido sua maior contribuição para o esclarecimento da natureza dos compostos de coordenação.

A regra do número atômico efetivo, embora falhe para inúmeros compostos, existe algumas classes de substâncias em que ela é bastante útil, especialmente na proposição de estequiometrias e possíveis estruturas. Estas substâncias são as carbonilas e as nitrosilas metálicas e os compostos organometálicos.

ATIVIDADES

1. Com base na teoria proposta por Alfred Werner, como podem ser definidas as valências primária e secundária? O que corresponde estas atualmente?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

As valências primárias e secundárias são termos relacionados a espécie central, a qual freqüentemente é um íon metálico. A valência primária, também chamada de valência ionizável ou principal,

corresponde atualmente ao número de oxidação. A valência secundária é um valor característico para cada metal e corresponde atualmente ao número de coordenação.
A espécie central tende a satisfazer tanto as valências primárias quanto as valências secundárias. As valências primárias se satisfazem mediante íons negativos, enquanto que as secundárias podem ficar satisfeitas por grupos neutros ou negativos. Em alguns casos, um determinado grupo negativo pode satisfazer a ambas, mas em todo caso parece essencial que se satisfaça o número de coordenação do metal.
Vamos tomar como exemplo o composto $CoCl_3.6NH_3$. Neste composto tem-se o íon central Co^{3+}. Como o número de oxidação do cobalto é 3, a sua valência primária é 3. Este íon (Co^{3+}) satisfaz as suas três valências primárias através dos três íons cloretos (Cl^-). O número de coordenação característico do cobalto é 6, logo serão necessários seis ligantes (neste caso os seis grupos NH_3), e cada um doa um par de elétrons ao íon central para satisfazer as suas seis valências secundárias.
Este composto de coordenação é melhor descrito como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ + 3 Cl^-, onde apenas os grupos NH_3 estão dentro da esfera de coordenação. Os três grupos Cl^- são atraídos por forças eletrostáticas.

2. Verifique se a carbonila de molibdênio $[Mo(CO)_6]$ obedece a regra do número atômico efetivo (NAE).

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Neste composto, o átomo de molibdênio possui 42 elétrons, e é a espécie central. O gás nobre seguinte, ao molibdênio, é o xenônio (Xe) com 54 elétrons. A adição de seis pares de elétrons dos seis ligantes carbonila (CO) leva ao número atômico efetivo do Mo, no complexo $[Mo(CO)_6]$ igual a:
42 + (6 x 2) = 54. Portanto, este composto de coordenação obedece a regra do número atômico efetivo.

Complexo	Espécie	Número de elétrons	NAE
$[Mo(CO)_6]$	Mo	42	
	6CO	12	54

PRÓXIMA AULA

FUNDAMENTOS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: Espécie central e Ligantes. Natureza elétrica das espécies coordenadas: adutos, complexos, sais complexos. Fórmulas e nomes dos compostos de coordenação.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Discutir a reatividade dos metais de transição;
2. Escrever as equações das reações de preparação de óxidos de cromo;
3. Escrever as equações das reações do $K_2Cr_2O_7$ vistas no laboratório;
4. Analisar a reatividade de Cu e Zn;
5. Mostrar as equações de preparação dos complexos de cobre, prata e zinco que foram preparados nesta prática;
6. Explicar o comportamento do $Zn(OH)_2$ e frente a excesso de NaOH.
7. Quais os complexos preparados nesta prática?

REFERÊNCIAS

FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, A. B.; AIROLDI, C.; MAIA, E.C.P.; DEMICHELI, C. P.; SALLES, M. R.; GONÇALVES, N. S.; MACHADO, S. P. **Química de Coordenação**: Fundamentos e Atualidades. Campinas: Editora Átomo, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo:Edgard Blucher, 1999.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry**: Principles of Structure and Reactivity, 1976.

GEARY,W.L.; "**The use of conductivity measurement in organic solvent for the characterization of coordination compounds**"; Coord. Chem. Rev., 7, p. 81-122 (1971).

FLACH, S. E. **Introdução a Química Inorgânica Experimental**. 2 ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1990.

VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.